



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10306308 A**(43) Date of publication of application: **17 . 11 . 98**

(51) Int. Cl

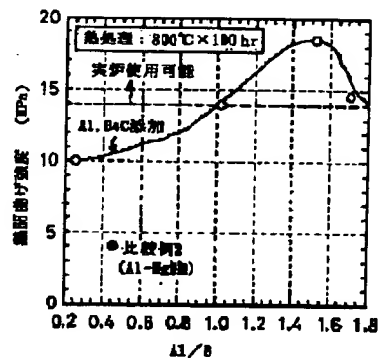
**C21C 5/48  
F27D 1/00**(21) Application number: **09126524**(71) Applicant: **NKK CORP**(22) Date of filing: **30 . 04 . 97**(72) Inventor: **ISOO NORIO****(54) CARBON-CONTAINING REFRACTORY FOR  
TUYERE IN MOLTEN METAL REFINING  
FURNACE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a carbon-containing refractory for a tuyere which restrains the lowering of hot strength even in the case of passing the temp. history in the tuyere environment and has the durability for long time.

**SOLUTION:** In this refractory, as additive, boron base compound composed of one or more kinds of elements among carbon, nitrogen and oxygen except the boron in the compound, and metallic Al are contained and the total contents of these is 1-10 wt.% and the atomic ratio of the metallic Al and B in the boron base compound is  $1.8 \geq \text{Al/B} \geq 1.0$  (wherein, Al is the metallic Al and B is the boron in the boron base compound). Desirably, refractory aggregate is specified to MgO or mixed material of MgO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or mixed material of MgO and  $\text{ZrO}_2$ .

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 2 1 C 5/48

C 2 1 C 5/48

E

F 2 7 D 1/00

F 2 7 D 1/00

N

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-126524

(22) 出願日

平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 磯尾 典男

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

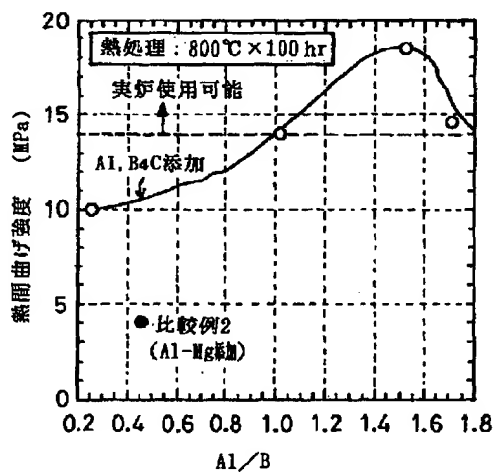
(74) 代理人 弁理士 苔米地 正敏

(54) 【発明の名称】 熔融金属精錬炉の羽口用炭素含有耐火物

(57) 【要約】

【課題】 羽口環境下の温度履歴を経ても熱間強度の低下が抑制され、長期間の耐用性を有する羽口用炭素含有耐火物を提供する。

【解決手段】 添加物として、化合物中のホウ素以外の元素が炭素、窒素および酸素のうちの1種以上の元素からなるホウ素系化合物と金属Alとを含有し、ホウ素系化合物と金属Alの合計の含有量が1~10重量%、金属Alとホウ素系化合物中のBの原子数比が $1.8 \geq Al/B \geq 1.0$  (但し、Al:金属Al、B:ホウ素化合物中のホウ素)であることを特徴とし、好ましくは、耐火骨材をMgOまたはMgOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物若しくはMgOとZrO<sub>2</sub>の混合物とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 添加物として、化合物中のホウ素以外の元素が炭素、窒素および酸素のうちの1種以上の元素からなるホウ素系化合物と金属A1とを含有し、ホウ素系化合物と金属A1の合計の含有量が1～10重量%、金属A1とホウ素系化合物中のBの原子数比が $1.8 \geq A1/B \geq 1.0$ （但し、A1：金属A1、B：ホウ素系化合物中のホウ素）であることを特徴とする熔融金属精錬炉の羽口用炭素含有耐火物。

【請求項2】 耐火原料がMgOまたはMgOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物若しくはMgOとZrO<sub>2</sub>の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の熔融金属精錬炉の羽口用炭素含有耐火物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、熔融金属精錬炉内に精錬用ガスを吹き込むための羽口に用いられる炭素含有耐火物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭素含有耐火物は耐熱衝撃性に優れており、熔融金属精錬用容器の耐火物として広く使用されているが、炭素を含有するため耐酸化性が低いという欠点がある。このような欠点を補うとともに、強度をさらに向上させるため、特公昭61-19584号や特公昭61-52099号では、炭素よりも酸素親和力の強い金属（金属Al+金属SiまたはAl-Si合金）と液相を生成する物質（炭化ホウ素）を添加した炭素含有耐火物が開示されている。また、従来における炭素含有耐火物の高温強度の評価は、耐火物を試験装置内で室温から昇温させ、所定温度で数時間保持した後、曲げ強度を測定することにより行うのが一般的である。

## 【0003】

\*

表 1

	ワーク煉瓦厚 (mm)	稼働面からの距離 (mm)	推定温度 (℃)
側壁部 (炉内温度1630℃)	700	0	1600
		700	1170
羽口部 (溶湯温度1600℃) 吹錬中	1350	0	1320
		200	850
		400	650

## 【0006】

## 【表2】

表 2

No.	熱間曲げ強度 (MPa)	熱間耐摩耗性 (熱間ドラム指数*)	耐熱衝撃性 (溶鉄浸漬1700℃)	羽口部損耗指数		備 考
				炉代前半	炉代後半	
1	15.2	61.1	○	129	153	耐熱衝撃性改良品
2	16.4	62.1	×	134	100	通常品

\*：試料を入れた黒鉛製円筒型容器内を1600℃の窒素雰囲気下で回転させた後の塊歩留 (wt%)

【0007】したがって本発明の目的は、羽口環境下の温度履歴を経ても熱間強度の低下が抑制され、長期間の

\*【発明が解決しようとする課題】上述した従来の炭素含有耐火物は、熔融金属精錬用容器の側壁用耐火物としては十分な耐酸化性と熱間強度を有しているが、図1に示すような熔融金属精錬炉のガス吹き込み羽口用耐火物として用いた場合、以下に述べるような問題がある。すなわち、羽口用耐火物は側壁用耐火物と使用環境が大きく異なり、表1に示すように側壁用耐火物の場合は稼働面から背面に至るまでの全ての部分が、使用初期から添加物の効果が顕在化する高温になるのに対し、羽口用耐火物の場合はガスにより冷却されるため、熔融金属に接触する稼働面近傍以外の部分は、損耗により稼働面付近となるまでの間は、添加物の効果が発揮されない数百℃程度の比較的低い温度域で長時間維持される。

【0004】そして、このような羽口用耐火物が受ける熱履歴は、炭素含有耐火物中の添加物による強度向上効果に大きな影響を与える。例えば、表2に示すように従来の評価法によるとほぼ同等の熱間曲げ強度（1400℃における熱間曲げ強度）と耐摩耗性を示すが、耐熱衝撃性と添加物の種類が異なる2種類のMgO-C耐火物を、炉底羽口部のスリーブ煉瓦として実炉試験した結果、2種類のMgO-C耐火物は炉代前半の損耗速度の優劣関係と炉代後半の損耗速度（すなわち、羽口環境下の温度履歴を長時間受けた後の損耗速度）の優劣関係が逆になり、耐熱衝撃性の良好な耐火物の方がむしろ損耗速度が大きくなった事例が認められた。このように従来の評価方法によりその特性が評価されてきた従来技術の炭素含有耐火物は、少なくとも羽口用耐火物としては、その組成条件が十分に適正化されていないのが現状である。

## 【0005】

## 【表1】

耐用性を有する羽口用炭素含有耐火物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するため、本発明の羽口用炭素含有耐火物の特徴は以下の通りである。

[1] 添加物として、化合物中のホウ素以外の元素が炭素、窒素および酸素のうちの1種以上の元素からなるホウ素系化合物と金属A1とを含有し、ホウ素系化合物と金属A1の合計の含有量が1~10重量%、金属A1とホウ素系化合物中のBの原子数比が $1.8 \geq A1/B \geq 1.0$ （但し、A1：金属A1、B：ホウ素化合物中のホウ素）であることを特徴とする熔融金属精錬炉の羽口用炭素含有耐火物。

[2] 上記[1]の羽口用炭素含有耐火物において、耐火原料がMgOまたはMgOと $Al_2O_3$ の混合物若しくはMgOと $ZrO_2$ の混合物であることを特徴とする熔融金属精錬炉の羽口用炭素含有耐火物。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明者らは羽口環境下において炭素含有耐火物の熱間強度の低下を抑制できる添加物組成を見い出すべく、種々の実験と検討を行った。この際の添加物の評価選定では、各種物質を含有する炭素含有耐火物について羽口環境下に近い温度履歴で処理した後の熱間曲げ強度を調査した。具体的には、対象となる炭素含有耐火物を曲げ試験片に加工してSiC製の試料ケース中に炭素粉（黒鉛粉、コークス粉等）で埋め、大気雰囲気下の熱処理炉内で熱処理した後に熱間曲げ強度を測定した。熱処理温度としては、羽口用耐火物の受ける熱履歴のうち熱処理後の強度に大きく影響する500~800℃とし、熱間曲げ強度の測定温度は、添加物による強度向上効果が発揮され且つ稼働面近傍のバックアタックや溶鋼流による摩耗が発生する温度域である1100℃以上、溶湯温度以下の温度範囲とした。

【0010】羽口環境下で強度向上効果を維持できる添加物としては、雰囲気に対して耐火物内部をシールできるものが有望と考えられる。検討の結果、このような添加物として、稼動中に耐火物表面または内部でCOにより酸化されることにより $B_2O_3$ を生成し、これにより低温域から高粘性の液相を発生するホウ素系化合物（例えば、 $B_4C$ 、BN等）或いは $B_2O_3$ 、B-O-N系ガラス等のホウ素系化合物と、強度向上効果を有する金属のうち、その金属酸化物が $B_2O_3$ との間で液相と固相の混合相を形成し、高温域でもシール性と強度を保持できる金属を添加することが有効であること、また、そのような添加物の中でも、特に金属A1とホウ素系化合物の組み合わせが最も優れた効果を示すことが判った。一般に、ホウ素系化合物は低温液相を生成するため高温下では軟化し熱間強度が低い、これにある程度の量の金属A1を添加して $Al_2O_3$ の比率が多い組成とし、 $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ 系の2元状態図上の固相（ $Al_{18}B_4O_{33}$ ）と液相が生成する領域の中で固相（ $Al_{18}B_4O_{33}$ ）の

比率を多くすれば高温下で軟化しにくくなり、熱間強度の低下を抑制できる。

【0011】羽口環境を想定した熱処理後の熱間強度の測定結果から、既に実炉羽口で実績のあるMgO-C耐火物よりも優れた耐用性（実炉損耗指数<100）を得るには、ホウ素系化合物と金属A1とを、金属A1とホウ素系化合物中のBの原子数比で $A1/B \geq 1.0$ （但し、A1：金属A1、B：ホウ素化合物中のホウ素）となるような配合割合で添加すればよいことが判った。しかし、金属A1の添加量が過剰になると、液相生成量が少なくなり骨材間の空隙を十分に満せなくなるので、シール性の低下によると思われる羽口環境を想定した熱処理後の熱間強度の低下が生じる。検討の結果、金属A1とホウ素系化合物の配合割合を、金属A1とホウ素系化合物中のBの原子数比で $A1/B \leq 1.8$ にすれば、羽口環境を想定した熱処理後の熱間強度の低下を抑制でき、実炉損耗指数<100の耐用性が達成できることが判った。

【0012】また、耐火物中のホウ素系化合物と金属A1の含有量は、両者の合計で1~10重量%、好ましくは2~6重量%とする必要がある。ホウ素系化合物と金属A1の合計の含有量が1重量%未満では、ホウ素系化合物と金属A1の複合添加による効果が十分に得られず、一方、含有量が10重量%を超えると液相が多くなり過ぎて軟化する可能性があるため好ましくない。このため本発明では、耐火物中に金属A1とホウ素系化合物とを合計で1~10重量%、金属A1とホウ素系化合物中のBとの原子数比で $1.8 \geq A1/B \geq 1.0$ の割合で添加することを条件とする。

【0013】添加するホウ素系化合物としては、化合物中のホウ素以外の元素が炭素、窒素および酸素のうちの1種以上の元素からなる化合物を用いる。本発明ではホウ素系化合物を金属A1と配合するため、ホウ素系化合物がCa等の金属陽イオンを含んでいると高温下で生成する液相の粘性が低下したり、また他の金属陽イオンにより固相（ $Al_{18}B_4O_{33}$ ）の生成が妨げられるおそれがある。このため本発明では、化合物中のホウ素以外の元素が炭素、窒素および酸素のうちの1種以上の元素からなるホウ素系化合物を用いる。このようなホウ素系化合物として、例えば $B_4C$ 、BN、 $B_2O_3$ 、B-O-N系ガラス等を挙げることができ、したがって、これらの中から選ばれる1種または2種以上のホウ素系化合物を単独でまたは混合して用いることができる。なお、上記金属A1とホウ素系化合物は、粉末の形で耐火物中に添加される。

【0014】ところで、炭素含有耐火物に添加する金属としてはSiやAl-Mg合金等も考えられるが、金属Siを例えばMgO-C耐火物に添加した場合、MgOと $SiO_2$ がフォーステライト等を形成することにより耐火物が体積収縮し、シール性が低下するおそれがある。

り、羽口用耐火物としての耐用性が劣る。したがって、本発明の炭素含有耐火物では金属Siの添加は行わず、仮に金属Siの形で不可避免的に含まれる場合があつたとしても、その含有量は0.3%以下とすることが好ましい。また、Al-Mgについても、Mgの蒸気圧が高いため羽口環境下で長時間使用されるような耐火物中にAl-Mgを存在させることは困難であり、このため耐火物の各部位はMgが存在しない状態になった後に羽口の稼働面となり、Al-Mg添加による強度向上効果は得られない。

【0015】また、本発明の炭素含有耐火物は、黒鉛の含有量を15~30重量%とすることが好ましい。黒鉛の含有量が15重量%未満では熱衝撃性に弱く、一方、黒鉛の含有量が30重量%を超えると成形しにくくなるため煉瓦の強度が低下する。通常、上記の黒鉛、ホウ素系化合物および金属Al以外の残部は、不可避不純物を除き実質的に耐火原料である。この耐火原料としては、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>が好ましく、これらを単独または混合して用いることができる。一方、CaOは低温でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と液相を多く発生させるため好ましくない。また、上記の耐火原料の中でもMgOが最も好ましく、このため本発明の炭素含有耐火物は、耐火原材としてMgOまたはMgOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物若しくはMgOとZrO<sub>2</sub>の混合物を用いるのが最も好ましい。

#### 【0016】

【実施例】表3に示すように、金属Alとホウ素系化合物を合計で1~10重量%、金属Alとホウ素系化合物中のBの原子数比が $1.8 \geq Al/B \geq 1.0$ となるように添加したMgO-C煉瓦（本発明例1~本発明例3）と、金属Alとホウ素系化合物を合計で1~10重量%、金属Alとホウ素系化合物中のBの原子数比が $Al/B < 1.0$ となるように添加したMgO-C煉瓦（比較例1）と、Al-Mg合金とホウ素系化合物を添加したMgO-C煉瓦（比較例2）と、金属Alと金属Siを添加したMgO-C煉瓦（比較例3）をそれぞれ作製し、これら煉瓦を500℃、800℃でそれぞれ100時間熱処理した後、1400℃で熱間曲げ強度を測定した。

【0017】また、各煉瓦を図1に示すような120t上底吹き転炉型の熔融還元炉の底吹き羽口に羽口用耐火物として装着し、実炉試験を実施した。図1に示す熔融還元炉において、1は側壁ライニング（ワーク：炭素含有耐火物、パーマ：酸化物系焼成耐火物）、2は上吹き\*

\*ランス、3は底吹き羽口、4は溶湯、5はスラグ浴、6はノズル（金属パイプ）、7は羽口用耐火物、8は鉄皮である。この熔融還元炉による熔融還元では各工程で溶湯温度が異なり、溶湯温度はNi熔融還元時：1520℃、Cr熔融還元時：1600℃、脱炭時：1620℃であった。羽口部損耗速度は、新炉の稼働面から400mm以上損耗した後の煉瓦残厚の経時変化から求め、従来のMgO-C煉瓦による羽口用耐火物の煉瓦損耗速度を100とした場合の損耗指数（実炉損耗指数）で評価した。

【0018】表3によれば、金属Alとホウ素系化合物を合計で1~10重量%、金属Alとホウ素系化合物中のBの原子数比が $1.8 \geq Al/B \geq 1.0$ となるように添加した本発明例1~3の羽口用耐火物は、いずれも羽口環境を想定した熱処理後の熱間強度（1400℃での熱間強度）が高く、無処理の熱間強度と比較しても大きな低下はなく、羽口環境下での熱間強度低下が効果的に抑制されていることが判る。また、本発明例1~3の煉瓦はいずれも実炉損耗指数は100未満である。これに対して、金属Alとホウ素系化合物を金属Alとホウ素系化合物中のBの原子数比が $Al/B < 1.0$ となるように添加した比較例1の耐火物は、羽口環境を想定した熱処理後の熱間強度（1400℃での熱間強度）は無処理の熱間強度とは大きな差はないものの、熱間強度自体が低い。また、この比較例1の耐火物の実炉損耗指数は123であり、羽口用耐火物としては不適であることが判る。

【0019】上記本発明例1~3と比較例1の耐火物について、金属Alとホウ素系化合物中のBの原子数比 $[Al/B]$ と羽口環境を想定した熱処理（800℃×100hr）後の熱間強度（1400℃での熱間強度）との関係を図2に示す。同図によっても、実炉使用が可能な $[Al/B]$ の範囲は $1.8 \geq Al/B \geq 1.0$ であることが判る。Al-Mg合金とホウ素系化合物を添加した比較例2の耐火物と、金属Alと金属Siを添加した比較例3の耐火物は、羽口環境を想定した熱処理後の熱間強度（1400℃での熱間強度）が無処理の熱間強度と比較して著しく低く、羽口環境下での熱間強度の著しい低下を生じている。また、これら比較例2、比較例3も実炉損耗指数がそれぞれ143、128であり、羽口用耐火物としては不適であることが判る。

#### 【0020】

#### 【表3】

表 3

No		本発明例 1	本発明例 2	本発明例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組 成 (重量部)	MgO	75	75	75	75	75	75
	黒鉛	25	25	25	25	25	25
	Al *1	2.0	3.0	2.0	1.0	—	3.0
	Al-Mg *1	—	—	—	—	0.9	—
	B <sub>4</sub> C *1	0.6	1.0	1.0	2.0	1.0	—
	Si *1	—	—	—	—	—	1.0
B <sub>4</sub> C + Al (wt%)		*2	2.5	3.8	2.9	—	—
原子数比 (Al/B)		*3	1.71	1.53	1.02	0.26	—
熱間曲げ強度 (Mpa) *4	無処理	16.7	23.1	17.3	12.5	15.2	18.5
	500℃×100hr熱処理後	18.1	19.8	—	—	6.1	10.9
	800℃×100hr熱処理後	14.6	18.5	14.0	10.0	4.0	6.0
実炉損耗指数 (mm/h)		96	88	98	123	143	128

\*1 添加剤

\*2 耐火物中の金属AlとB<sub>4</sub>Cの合計含有率\*3 金属AlとB<sub>4</sub>C中のBとの原子数比

\*4 1400℃での曲げ強度

## 【0021】

【発明の効果】以上述べたように本発明の羽口用炭素含有耐火物は、羽口環境下での温度履歴を経ても熱間強度の低下が効果的に抑制され、優れた耐用性を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】熔融金属精錬炉と精錬用ガス吹き込み羽口部の断面構造を示す説明図

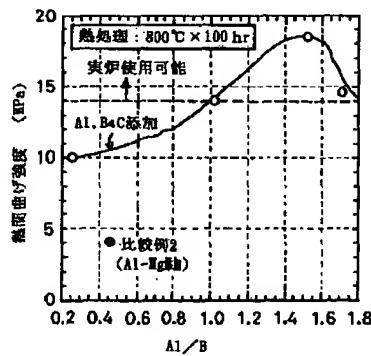
【図2】実施例中の本発明例1～3と比較例1の耐火物\*

\*について、金属Alとホウ素系化合物中のBの原子数比 [Al/B] が熱処理後の耐火物の熱間曲げ強度に及ぼす影響を示すグラフ

## 【符号の説明】

1…側壁ライニング、2…上吹きランス、3…底吹き羽口、4…溶湯、5…スラグ浴、6…ノズル、7…羽口用耐火物、8…鉄皮

【図2】



【図1】

